

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
© 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001815812

WPI Acc No: 1977-36796Y/197721

**Polyurethanes prodn. from bischloroformates and diamines - by reaction as  
an emulsion in a stirred vertical reactor**

Patent Assignee: SOC NAT POWDRES & EXPLOSIFS (POUE )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 2321513	A	19770415				197721 B

Priority Applications (No Type Date): FR 7325583 A 19730712; FR 7424331 A  
19740712

Abstract (Basic): FR 2321513 A

Appts. for synthesising polyurethanes by reacting a diamine (I) with  $\geq 1$  bischloroformate (II) comprises a cylindrical vertical reactor; an axial stirrer fitted with paddles and 3 staggered feed points. The stirrer has one paddle between the two upper feed points while all the others are below the lowest feed point. The reactor is followed by a decanter, washer and second character.

The top feed point is used to introduce an aq. soln. of (I) contg. an emulsifier and acid acceptor; the second a chlorinated aromatic or aliphatic hydrocarbon (III), and the lowest a soln. of (II) in (III).

Use of (II) avoids the toxicity problems associated with isocyanates. The reaction occurs preferentially at the water-organic interface of the emulsion maintained in the column.

Title Terms: PRODUCE; DI; REACT; EMULSION; STIR; VERTICAL; REACTOR

Derwent Class: A25

International Patent Class (Additional): C03G-071/04

File Segment: CPI



## AUSLEGESCHRIFT 1 125 175

B 59607 IV d/39c

ANMELDETAG: 1. OKTOBER 1960

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 8. MÄRZ 1962

## 1

Es ist bekannt, monovinylaromatische Verbindungen, gegebenenfalls unter Zusatz von nicht mehr als 25% anderer copolymerisierbarer, olefinisch ungesättigter Monomere, kontinuierlich in einem Polymerisationsturm zu polymerisieren, der mehrere Zonen verschiedener von oben nach unten zunehmender Temperatur von mindestens 85 bis 130°C aufweist. Dabei wird die polymerisierbare Masse am oberen Ende des Turmes zugeführt und durch mehrere entlang der Längsachse des Turmes angeordnete, jedoch quer zur Längsachse rotierende Flügel derart gerührt, daß die polymerisierende Masse nicht durchgewirbelt wird. Die mindestens 40 Gewichtsprozent Polymerisat enthaltende hitzeplastifizierte Masse wird dann am unteren Teil des Turms abgeführt.

Es wurde nun gefunden, daß man polymerisierbare, äthylenisch ungesättigte Verbindungen vorteilhaft in einem zylinderförmigen Reaktionsgefäß kontinuierlich polymerisieren kann, indem man die polymerisierende Masse unter Verwendung mehrerer durchlochender Platten, die auf einer in Richtung der Längsachse des Reaktionsgefäßes auf- und abwärts bewegten Welle quer angeordnet sind, derart rührt, daß das Verhältnis  $\nu$  des mittleren Plattenabstandes auf der Welle zu ihrer Hubhöhe zwischen  $\nu = 1 : 0,9$  und  $\nu = 1 : 0,1$ , vorzugsweise zwischen  $\nu = 1 : 0,8$  und  $\nu = 1 : 0,5$ , liegt.

Polymerisierbare Verbindungen im Sinne der Erfindung sind beispielsweise vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und o-Chlorstyrol; Vinylhalogenide, wie Vinylfluorid, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Vinylidenfluorid; Acrylverbindungen, wie Acryl- und Methacrylsäure und deren Methyl-, Äthyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Cyclohexyl- und 2-Äthylhexylester sowie Acryl- und Methacrylnitril und -amid; Vinylester, wie Vinylacetat, -propionat- und -butyrat, sowie Diolefine, wie Butadien, 2-Chlorbutadien und Isopren.

Derartige Verbindungen können beispielsweise für sich, im Block oder im Gemisch miteinander, gegebenenfalls unter Verwendung der üblichen Polymerisationskatalysatoren, wie Peroxyden oder Azobisnitrilen, und den üblichen Polymerisationstemperaturen erfindungsgemäß polymerisiert werden, bis der Anteil an Polymerisat in der polymerisierenden Masse höchstens 60 Gewichtsprozent, vorzugsweise nicht mehr als 40 Gewichtsprozent, beträgt. Dabei ist es im allgemeinen von Vorteil, wenn die polymerisierende Masse im Polymerisationsturm ein Temperaturgefälle aufweist, derart, daß die Temperatur an der Eintrittsöffnung in den Turm zweckmäßig um

Verfahren und Vorrichtung  
zur kontinuierlichen Polymerisation  
von äthylenisch ungesättigten  
polymerisierbaren Verbindungen

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik  
Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/Rhein

Dr. Hans-Werner Otto, Ludwigshafen/Rhein,  
ist als Erfinder genannt worden

## 2

bis zu 120°C niedriger ist als an der Austrittsöffnung. Von besonderem Vorteil ist es auch, mehrere derartige Türme, gegebenenfalls von verschiedener Größe, in denen verschiedene Polymerisationstemperaturen eingestellt werden können, hintereinanderschalten. In manchen Fällen, beispielsweise bei der Polymerisation von Vinylhalogeniden, ist es zweckmäßig, das erfindungsgemäße Verfahren unter Druck auszuführen.

Nach einer anderen Ausführungsform des Verfahrens können die Verbindungen der obengenannten Art auch mit Vorteil in Dispersion oder Lösung, gegebenenfalls unter Zusatz der üblichen Dispergiermittel oder Emulgatoren und unter Verwendung der üblichen Polymerisationskatalysatoren bei den üblichen Temperaturen polymerisiert werden. Im Falle einer Emulsionspolymerisation können hierbei die Monomeren, Wasser, Emulgatoren und Katalysatoren, beispielsweise getrennt, in den Polymerisationsturm eingeführt und an der Eintrittsstelle gemischt bzw. emulgiert werden. Man kann jedoch auch die fertig bereiteten Emulsionen der Monomeren, die Emulgatoren und Katalysatoren enthalten, dem Polymerisationsturm zuführen. Polymerisiert man erfindungsgemäß in Dispersion oder Lösung, so kann die Polymerisation in einem oder zweckmäßig in mehreren hintereinandergeschalteten Türmen zu Ende geführt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Hubgeschwindigkeit der Lochplatten von der Viskosität der polymerisierenden Masse abhängig. Sie beträgt im Falle einer Blockpolymerisation zweck-

mäßig zwischen 1 und 120 cm, vorzugsweise zwischen 6 und 60 cm je Minute, im Falle einer Emulsionspolymerisation zweckmäßig zwischen 10 und 1200 cm, vorzugsweise zwischen 30 und 600 cm je Minute, und im Falle einer Lösungspolymerisation zweckmäßig zwischen 1 und 120 cm, vorzugsweise zwischen 6 und 60 cm je Minute. In besonderen Fällen können jedoch auch sehr große Hubgeschwindigkeiten, beispielsweise vorr über 3000 cm je Minute, von Vorteil sein.

Abb. 1 zeigt schematisch eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung des Polymerisationsverfahrens. Diese besteht aus dem zylinderförmigen Reaktionsgefäß 1 (Turm), das von dem Mantel 4, durch dessen Stützen 7 und 8 ein Heiz- oder Kühlmedium ein- und austreten kann, umgeben ist. Durch die an den Enden des Turms, gegebenenfalls seitlich, angeordneten Stützen 9 und 10 wird die polymerisierende bzw. polymerisierte Masse zu- bzw. abgeführt. An dem Stützen 11 kann ein Rückfußkühler angebracht werden. Das Verhältnis  $w$  der Länge des Turms 1 zu seinem Durchmesser liegt zweckmäßig zwischen  $w = 250 : 1$  und  $w = 10 : 1$ , vorzugsweise zwischen  $w = 100 : 1$  und  $w = 20 : 1$ . Die Welle 2 ist in den Lagern 5 und 6 in Richtung der Längsachse des Turms 1 gelagert. An ihr sind die durchlochenden Platten 3 angebracht.

Die Welle 2 kann im Verhältnis  $v$  vom mittleren Plattenabstand auf der Welle zu ihrer Hubhöhe zwischen  $v = 1 : 0,9$  und  $v = 1 : 0,1$ , vorzugsweise zwischen  $v = 1 : 0,8$  und  $v = 1 : 0,5$ , auf und ab bewegt werden. Sie kann in dem Turm zentral oder auch exzentrisch angeordnet sein.

Der Abstand der Plattenränder von den Gefäßwänden beträgt zweckmäßig etwa 0,1 bis 5 cm, vorzugsweise 0,5 bis 2 cm. Das Verhältnis  $x$  des mittleren Abstands der Platten voneinander zum freien Radius des Turms 1 liegt zweckmäßig zwischen  $x = 1 : 1$  und  $x = 1 : 100$ , vorzugsweise zwischen  $x = 1 : 2$  und  $x = 1 : 10$ . Die Welle 2 und die Platten 3 können mit Vorteil hohl ausgeführt und die Welle 2 mit Zu- und Ableitungen für ein Heiz- oder Kühlmedium versehen sein. In diesem Fall wird durch die Welle 2 eingeführt und in davon abzweigenden Rohren 13 radial in den durchlochenden Platten verteilt. Die Abb. 3 und 4 zeigen je einen vertikalen und horizontalen Schnitt einer Verbindungsstelle zwischen Welle 2 und einer durchlochenden Platte 3, die eine mögliche Anordnung der Rohre 12 und 13 veranschaulichen. Die Abstände der Platten voneinander sind im allgemeinen gleich groß. In diesem Fall ist der mittlere Plattenabstand gleich dem jeweiligen Plattenabstand. In manchen Fällen, insbesondere wenn die Viskosität der in der erfindungsgemäßen Vorrichtung zu polymerisierenden Masse im Reaktionsgefäß wesentlich ansteigt, kann es auch von Vorteil sein, einen in der Bewegungsrichtung der zu polymerisierenden Masse zunehmenden Plattenabstand zu wählen. In diesem Fall ist unter dem mittleren Plattenabstand das arithmetische Mittel der verschiedenen Plattenabstände zu verstehen. Die Anzahl und der Durchmesser der Löcher der gelochten Platten 3 richten sich im wesentlichen nach der Viskosität der in der Vorrichtung zu polymerisierenden Masse. Die Löcher können an den Platten 3 beispielsweise radial auf Kreisen (vgl. Abb. 2a) oder auf Lücke (vgl. Abb. 2b) angeordnet sein.

Besonders vorteilhaft ist es in manchen Fällen, das zylindrische Reaktionsgefäß durch darin quer zur Längsachse fest angeordnete durchlochende Platten 14 oder durch Beruhigungskammern, die durch jeweils zwei quer zur Längsachse fest angeordnete durchlochende Platten gebildet werden (vgl. Abb. 6) und die gegebenenfalls durch Füllkörper 15 gefüllt sind (vgl. Abb. 7), in mehrere Kammern zu unterteilen. Diese Unterteilung kann beispielsweise derart erfolgen, daß zwischen je zwei durchlochenden Platten 3 eine durchlochende Platte quer zur Längsachse fest angeordnet ist. Auch die fest angeordneten Platten können mit Vorteil hohl und mit Zu- und Ableitungen für Heiz- bzw. Kühlmedium 16 versehen sein (vgl. Abb. 5).

Die Abmessungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung sowie die Anzahl der durchlochenden Platten 3 auf der Welle 2 richten sich nach dem gewünschten Durchsatz. Als Werkstoffe für die erfindungsgemäße Vorrichtung eignen sich die im chemischen Apparatebau üblichen Materialien.

Es ist ein Vorteil dieses Verfahrens, daß die Polymerisationstemperatur sehr gut beherrscht werden kann, da das Verhältnis von Reaktionsvolumen zu Wärmeaustauschfläche sehr günstig ist. Ein weiterer Vorteil ist, daß die tatsächliche Verweilzeit der Vinylmonomeren bei dem Verfahren gemäß der Erfindung von der mittleren Verweilzeit nicht sehr verschieden ist. Erfindungsgemäß hergestellte Polymerisate zeichnen sich dadurch aus, daß bei Lösungs- oder Substanzpolymerisation die Molekulargewichtsverteilung der Polymerisate durch Änderung der Abmessungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung innerhalb weiter Grenzen eingestellt werden kann. Bei der Emulsionspolymerisation lassen sich entsprechend Dispersionen herstellen mit — innerhalb weiter Grenzen — gewünschten Teilchengrößenverteilungen. Damit hat man einen weitgehenden Einfluß auf die Eigenschaften der erhaltenen Polymerisate.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile.

#### Beispiel 1

In ein zylinderförmiges Reaktionsgefäß, das Abb. 1 entspricht, werden durch den Stützen 10 je Stunde kontinuierlich 275 Teile einer Emulsion aus 1000 Teilen Styrol, 2100 Teilen Wasser, 20 Teilen eines Natriumsalzes von Paraffinsulfonsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und 3 Teilen Kaliumpersulfat zugeführt. Die Temperatur der polymerisierenden Masse wird durch ein durch den Heizmantel 4 fließendes Heizmedium auf 60° C gehalten. Die Hubfrequenz der Welle 2 mit den durchlochenden Platten 3 beträgt 60 Hübe je Minute. Aus dem Stützen 9 werden je Stunde kontinuierlich 275 Teile einer Polystyrol-dispersion entnommen, die 29,7 Gewichtsprozent Polystyrol vom K-Wert 115 enthält. Die Polystyrolteilchen haben eine Teilchengröße von 0,1 bis 0,2  $\mu$ . Der Umsatz beträgt 92%.

Das Verhältnis  $w$  der Länge des verwendeten Reaktionsgefäßes zu seinem Durchmesser beträgt  $w = 1 : 20$ , das Verhältnis  $x$  des Abstandes der Platten voneinander zum freien Radius des Reaktionsgefäßes  $x = 1 : 1,2$  und das Verhältnis  $v$  von mittlerem Abstand der Platten 3 auf der Welle 2 zur Hubhöhe der Platten  $v = 2,5$ . Der Abstand der Plattenränder von der Wand des Reaktionsgefäßes beträgt 0,1 cm.

## Beispiel 2

In der im Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden in entsprechender Weise je Stunde 400 Teile einer Emulsion aus 980 Teilen Acrylsäurebutylester, 20 Teilen Acrylsäure, 1600 Teilen Wasser, 20 Teilen eines handelsüblichen Arylsulfonats und 5 Teilen Kaliumpersulfat bei 75° C kontinuierlich polymerisiert. Der Umsatz beträgt 92%.

Man erhält eine Dispersion, die 35,5 Gewichtsprozent eines Mischpolymerisats aus Acrylsäurebutylester und Acrylsäure vom K-Wert 80 bis 85 enthält. Die Dispersion hat eine Oberflächenspannung von 36,0 dyn/cm.

## Beispiel 3

In der im Beispiel 1 beschriebenen Apparatur mit einem Volumen von 800 ml werden je Stunde 200 Teile einer Mischung aus 500 g Styrol, 500 g Toluol und 5 g Azodiisobuttersäuredinitril bei einer Temperatur von 80° C kontinuierlich polymerisiert. Die Hubfrequenz beträgt 20 Hübe je Minute.

Man erhält eine etwa 30%ige Lösung von Polystyrol mit dem K-Wert 21 in Toluol, in der sich daneben noch monomeres Styrol befindet. Die Raumzeitausbeute beträgt 95 g Polystyrol je Liter Reaktionsraum und Stunde.

## Beispiel 4

In einer Vorrichtung wie im Beispiel 1 mit einem Volumen von 800 ml werden je Stunde 400 ml Styrol bei einer Temperatur von 130° C bis zu einem Umsatz von 35% kontinuierlich polymerisiert.

Der K-Wert des erhaltenen Produktes ist 62. Die Hubfrequenz beträgt 26 Hübe je Minute.

Anschließend wird in bekannter Weise, z. B. in einem Turm ohne Einbauten, auspolymerisiert.

## PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Polymerisation von äthylenisch ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen in einem zylinderförmigen Reaktionsgefäß, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisationsmischung unter Verwendung mehrerer durchlochter Platten, die auf einer in Richtung der Längsachse des Reaktionsgefäßes auf- und abwärts bewegten Welle quer angeordnet sind, rührt, wobei das Verhältnis  $\nu$  des mittleren Abstandes der Platten auf der Welle zu ihrer Hubhöhe zwischen  $\nu = 1 : 0,9$  und  $\nu = 1 : 0,1$  liegt.

2. Zylinderförmiges Reaktionsgefäß zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine in Richtung der Längsachse angeordnete Welle mit mehreren daran quer angeordneten durchlochten Platten besitzt, die in Richtung der Längsachse im Verhältnis  $\nu$  von mittlerem Plattenabstand auf der Welle zu ihrer Hubhöhe zwischen  $\nu = 1 : 0,9$  und  $\nu = 1 : 0,1$  auf und ab bewegt werden kann, und daß das Verhältnis  $x$  des mittleren Abstandes der Platten voneinander zum freien Radius des Reaktionsgefäßes zwischen  $x = 1 : 1$  und  $x = 1 : 100$  liegt.

3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Welle und die durchlochten Platten hohl und mit Rohren versehen sind, durch die ein Heiz- oder Kühlmedium in die Welle und die Platten geleitet werden kann.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Abb. 1

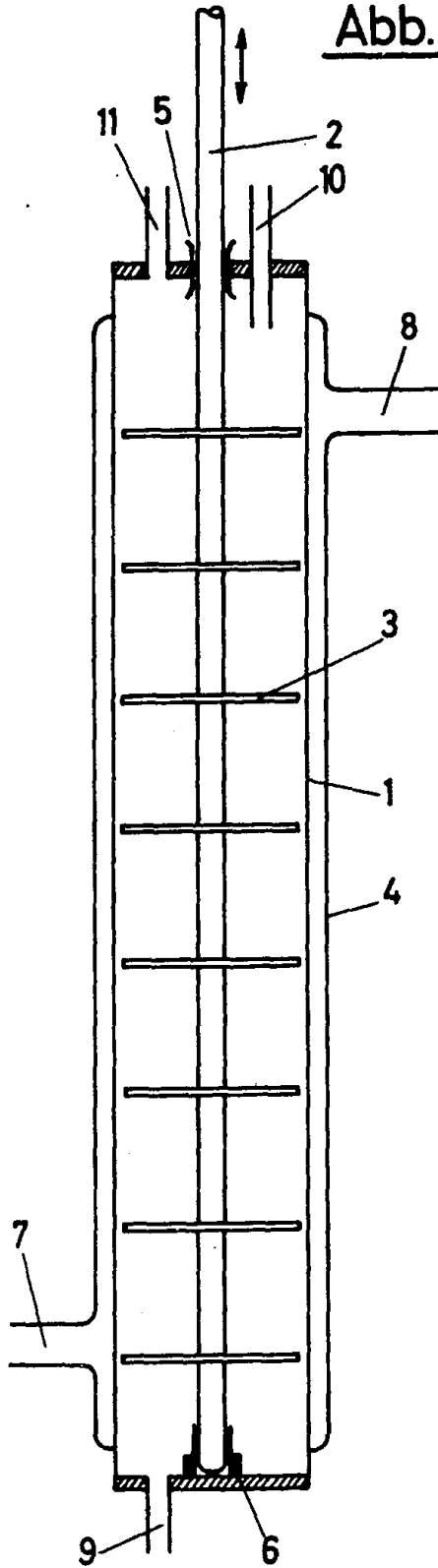


Abb. 2a

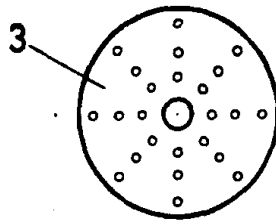


Abb. 2b

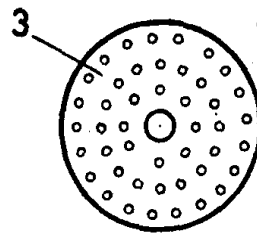


Abb. 3

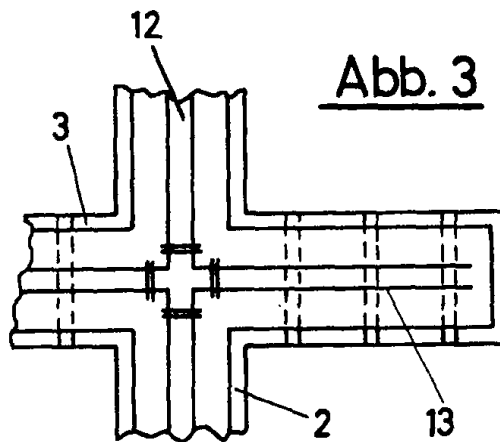
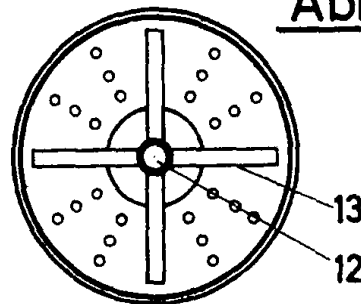


Abb. 4



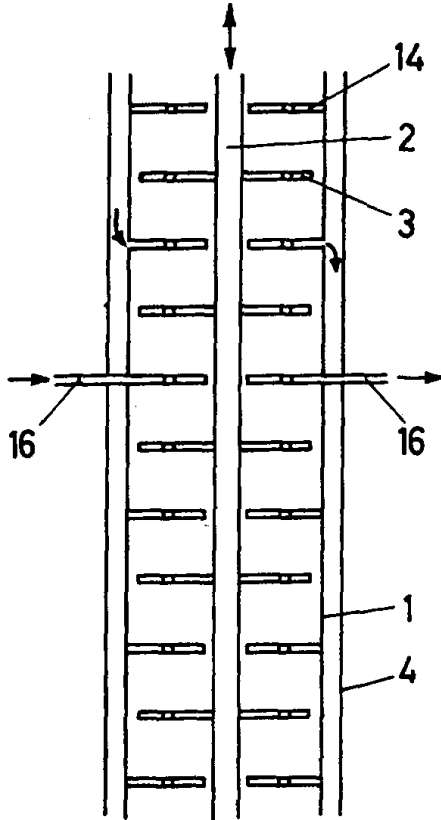


Abb.5

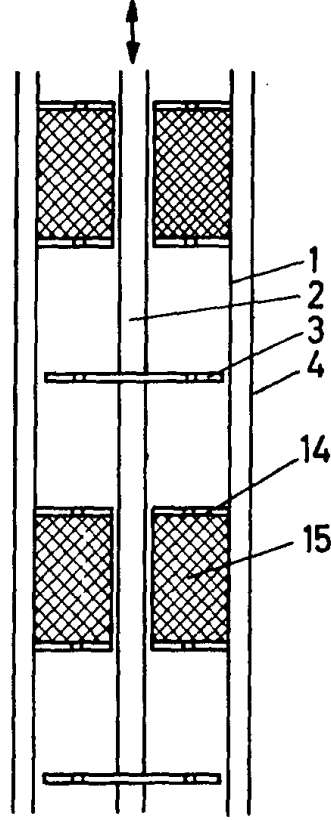


Abb.7

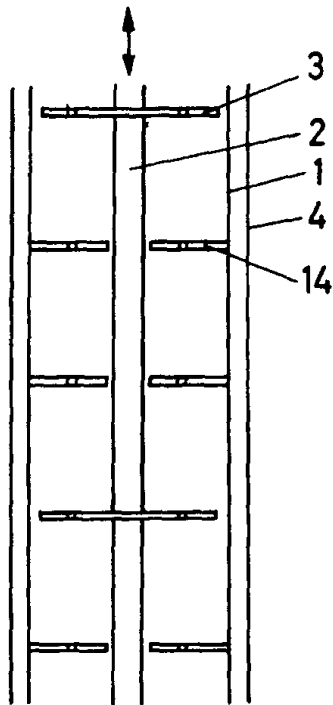


Abb.6